

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-045628

(43)Date of publication of application : 27.02.1991

(51)Int.Cl.

C08G 77/42
C08L101/00
// (C08L101/00
C08L 83:00)

(21)Application number : 01-182311

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 14.07.1989

(72)Inventor : ITO NOBUYUKI
KURITA OSAMU
KANEKO YASUNOBU
NISHIDA SHOZO

(54) ORGANIC POLYMER-POLYSILOXANE COMPOSITE PARTICLE AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare polymer composite particles comprising a composite of an org. polymer with a polysiloxane by causing particles of the org. polymer dispersed in an aq. medium to absorb an alkoxysilane and then causing the alkoxysilane to polycondense.

CONSTITUTION: An alkoxysilane (e.g. methyltrimethoxysilane) is caused to be absorbed by particles of an org. polymer dispersed in an aq. medium (e.g. an emulsion-polymerized polystyrene latex having a mean particle diameter of 0.05-10 μ m) and is then caused to polycondense in the polymer particles, thus producing an aq. dispersion of polymer composite particles comprising a composite of the org. polymer with a polysiloxane easily at a high yield. The resulting polymer composite particles, given an excellent solvent, heat, and weathering resistance and adhesive properties inherent to the polysiloxane, can be used in many applications.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-45628

⑪ Int.Cl.⁵

C 08 G 77/42
C 08 L 101/00
//C 08 L 101/00
83:00)

識別記号

NUK
LTA

庁内整理番号

6609-4J
6917-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)2月27日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ポリシロキサン複合重合体粒子およびその製造方法

⑮ 特 願 平1-182311

⑯ 出 願 平1(1989)7月14日

⑰ 発 明 者 伊 藤 信 幸 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 栗 田 修 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 発 明 者 金 子 康 信 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑳ 発 明 者 西 田 昌 三 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
㉒ 代 理 人 弁理士 布施 美千栄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリシロキサン複合重合体粒子

およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 単一粒子中に、連続相をなす有機系重合体とポリシロキサンとが共存することを特徴とするポリシロキサン複合重合体粒子。

(2) 水系分散媒中に分散された有機系重合体粒子にアルコキシシランを吸収させた後、該アルコキシシランの縮合反応を進行させることにより、ポリシロキサンを複合化させた重合体粒子を得ることを特徴とするポリシロキサン複合重合体粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、無機系重合体と有機系重合体とが複合化された粒子およびその製造方法に関し、更に詳細には有機系重合体が連続相となった重合体粒子にポリシロキサンが共存する複合重合体粒子お

よびこのポリシロキサン複合重合体粒子の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

ポリシロキサンは、優れた耐熱性、耐水性、耐有機薬品性、耐酸性、耐アルカリ性、耐候性、無機基材に対する密着性を有し、例えば特公昭52-39691号公報に開示されたように、コーティング剤等の分野に広く使用されている。

しかし、ポリシロキサンは他の炭素系高分子とブレンドして使用した場合、両者の相溶性が悪いために上記の有用な性質が発現しにくく、使用分野に限界があった。

このような問題を解消して各種の用途にポリシロキサンを使用するための手段として、ポリシロキサンの低分子量重合体の分散体を調製し、これを他の有機系重合体の分散体と混合し、その後分散媒を除去することにより両者を複合化する方法が考えられる。しかし、この方法では、

⑰ ポリシロキサンを良好に分散させるための分散媒が限定され、しかも長期間安定に保存する

ために分散助剤の添加が必要となり、これがポリシロキサンと有機系重合体との相溶性を低下させる。

② そもそも相溶性の悪いポリシロキサンと他の有機系重合体とを分散体として混合しても、分散媒を除去する際に不均一な混合状態になる。等の欠点を有し、必ずしも工業上十分な利用価値を有するものとはならない。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明は、以上の背景のもとになされたもので、その目的とするところは、有用性が高いにもかかわらず、有機系重合体との相溶性が悪いために従来製造が困難であった均質状態のポリシロキサン複合重合体粒子およびこの重合体粒子を効率よく容易に製造することのできる製造方法を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

本発明のポリシロキサン複合重合体粒子の特徴とするところは、単一粒子中に、連続相をなす有機系重合体と、ポリシロキサンとが共存する点に

が共存する点にある。

また、本発明のポリシロキサン複合重合体粒子の製造方法の特徴とするところは、水系分散媒中に分散された有機系重合体粒子にアルコキシシランを吸収させた後、該アルコキシシランの縮合反応を進行させることにより、ポリシロキサンを複合化させた重合体粒子を得る点にある。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明の製造方法について述べる。

本発明の製造方法において用いるアルコキシシランは、一般式 $R_n Si(OR')_{4-n}$ で表わされる。

式中、Rは炭素数1～8の有機基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基等のアルキル基、その他のγ-クロロプロピル基、ビニル基、3, 3, 3-トリフッロプロピル基、γ-グリシドキシプロピル基、γ-メタクリルオキシプロピル基、γ-メルカプトプロピル基、フェニル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基、γ-アミノプロピル基等が挙げられる。

また、式中、R'は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～4のアシル基であり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アセチル基などが挙げられる。

式中のRまたはR'の炭素数が大きすぎると、水溶性が低くなり、シードとしての有機系重合体粒子（以下、「重合体シード」という。）に対するアルコキシシランの吸収率が低下し、好ましくない。

これらのアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニル

トリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフッロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフッロプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン等を挙げることもできる。好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。

これらのアルコキシシランは、1種単独または2種以上を併用することができ、他の例えばチタン、アルミニウム等の金属アルコキシドと併用することもできる。また、これらのアルコキシシランは必要に応じて有機溶媒に溶解させて使用することもできる。

本発明で用いられる重合体シードの水系分散体は特に制限されるものではなく、例えば乳化重合によって得られる平均粒子径 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ の分散粒子よりなるポリスチレンラテックス、ポリブタジエンラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリルエステル共重合体ラテックス、メタアクリルエステル共重合体ラテックス、その他あらゆる公知のラテックスを用いることができる。また、溶液重合などによって得られた重合体を乳化剤によって水中に再分散して形成される公知の再乳化ラテックス、天然ゴムラテックスもしくはその濃縮物等を用いることもできる。

重合体シードの使用量は、アルコキシシラン1重量部に対し、好ましくは $0.001 \sim 1000$ 重量部、

さらに好ましくは $0.01 \sim 100$ 重量部である。

本発明の製造において用いられる水系分散媒は、水単独もしくは水に良く混合するケトン類、低級アルコール類、エステル類等を含むことができる。これらの有機溶剤は、水に対して $1 \sim 100\%$ の割合で使用することが可能であるが、重合体シードの分散状態を良好に保つためには 70% 以下、好ましくは 50% 以下の割合で使用されることが望ましい。

本発明において、重合体シード中にアルコキシシランを吸収させる方法としては、重合体シードが分散された水系分散体中にアルコキシシランを添加し、良く攪拌することにより容易に達成される。

上記重合体シードにアルコキシシランを効率よく吸収させるために、必要に応じて、水に対する溶解度が 10^{-3} 重量%以下の溶媒を予め重合体シードに吸収させておくことも可能である。

また、アルコキシシランの吸収が十分でない状態で反応が進むのを避けるために、重合体シード

の水性分散体はpH $4 \sim 10$ 、好ましくはpH $5 \sim 9$ 、さらに好ましくはpH $6 \sim 8$ に調整し、温度は 90°C 以下、好ましくは 70°C 以下、さらに好ましくは 50°C 以下、特に好ましくは 30°C 以下の条件下で、アルコキシシランを添加、吸収させることが望ましい。

重合体シード中に吸収されたアルコキシシランの縮合反応は、反応温度および水素イオン濃度を変えることにより容易に制御され、ポリシロキサンの重合度をコントロールできる。

アルコキシシランの縮合反応は、温度 30°C 以上、好ましくは 50°C 以上、さらに好ましくは 70°C 以上で行うことができる。

次に、上述した本発明の製造方法によって得られる重合体粒子について述べる。

本発明の重合体粒子は、重合体シードを構成する有機系重合体と、重合体シードに吸収されたアルコキシシランの縮合によって形成されるポリシロキサンとの複合粒子である。そして、この複合粒子の特徴的な点は、重合体シードを構成する有

機系高分子の連続相中にポリシロキサンが島状あるいは相互進入網目(IPN)化した状態などで共存する構造を有することである。

本発明の複合重合体粒子におけるポリシロキサンの形態は、用いるアルコキシシランと重合体シードとの親和性、縮合して得られるポリシロキサンと重合体シードとの親和性、ならびに重合体シードとポリシロキサンの量比に依存している。

重合体シードを構成する重合体が連続相をなしその重合体中にポリシロキサンが島状に共存した複合的重合体粒子を得るには、ポリシロキサンと重合体シードとの重量割合が、重合体シード100重量部に対し、ポリシロキサンが100重量部以下、好ましくは70重量部以下、更に好ましくは40重量部以下、特に好ましくは10重量部以下である。

また、最終的に得られる複合重合体粒子の平均粒子径が大きくなると、水性分散体の分散安定性が低下して複合重合体粒子が分離するようになり、水性分散体の状態で使用する場合には実用上支障

きたす。複合重合体粒子の分散安定性は、重合体粒子の密度、水分散媒体の粘度、固形分の濃度等により影響を受けるが、重合体粒子の粒子径を粒子が熱運動によって運動可能な範囲とほぼ対応する $5\mu\text{m}$ 以下、好ましく $2\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下とすることにより、かかる分散安定性を良好なものとすることができる。

このようにして得られる無機有機複合体は、無機有機複合材料としてそのまま使用してもよいし、場合によっては熱分解などにより有機質部分を除去して無機質粒子として用いてもよい。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明がこれらに限定されるものではない。

なお、実施例中の「部」および「%」は重量基準で示す。

＜実施例1＞

乳化重合で得られた重合体シードの分散体たるスチレンーブタジエン共重合体ラテックス「#0697」（日本合成ゴム製）100部

得た。

＜実施例3＞

実施例1のスチレンーブタジエン共重合体ラテックス100部のかわりに、アクリルエステル共重合体ラテックス「AE316」（日本合成ゴム製）100部を用い、メチルトリエトキシシラン10部のかわりにジメチルエトキシシラン30部を用いた他は、実施例1と同様にして重合体粒子の水性分散体を得た。

＜実施例4＞

実施例1のスチレンーブタジエン共重合体ラテックス100部のかわりに、ソープ・フリー重合によって製造されたポリスチレンラテックス「INHUTEX」（日本合成ゴム製）100部を用い、メチルトリエトキシシラン10部のかわりにジメチルメトキシシラン20部を用いた他は、実施例1と同様にして重合体粒子の水性分散体を得た。

＜比較例1＞

乳化重合で得たスチレンーブタジエン共重合体

（固形分換算重量）を蒸溜水によって希釈して300部とし、これを遠流冷却器、攪拌機を備えた反応容器に入れた。反応容器を25℃に保った状態で、重合体シードの分散体のpHを水酸化ナトリウムによって7.0に調整した。ついで、メチルトリエトキシシラン10部を入れ、約30分間にわたり強く攪拌して重合体シードに吸収させた。その後、反応容器を70℃に昇温し3時間反応させた。このようにして得られたラテックスにおいては、凝固物の発生は観察されなかった。また、このラテックスを長時間放置したところ、分散粒子の分離もなく安定した分散状態を維持し得ることが確認された。

＜実施例2＞

実施例1のスチレンーブタジエン共重合体ラテックス100部のかわりに、ポリブタジエンラテックス「#700」（日本合成ゴム製）100部を用い、メチルトリエトキシシラン10部のかわりにメチルメトキシシラン3部を用いた他は、実施例1と同様にして重合体粒子の水性分散体を得た。

テラックス「#0697」（日本合成ゴム製）100部（固形分換算重量）を蒸溜水によって希釈し、300部とした。

＜比較例2＞

メチルトリエトキシシラン100部、濃度10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部（固形分換算重量）を蒸溜水によって希釈して200部とし、これを遠流冷却器、攪拌機を備えた反応容器に入れ、よく攪拌混合した。その後、反応容器を70℃に昇温し、3時間反応させた。転化率99%で透明なポリシロキサンの水性分散体を得た。

さらに、乳化重合で得られたスチレンーブタジエン共重合体ラテックス「#0697」（日本合成ゴム製）100部（固形分換算重量）を蒸溜水によって希釈して300部としたものに、上記ポリシロキサンの水性分散体5.1部（固形分換算重量）を混合し、均一な水性分散体を得た。

＜比較例3＞

比較例2のスチレンーブタジエン共重合体ラテ

(5)

ックス「#0697」100部のかわりに、アクリルエステル共重合体テラックス「AE316」(日本合成ゴム製)100部を用いた他は、比較例2と同様にして水性分散体を得た。

以上の実施例1～4において得られた各重合体粒子に関し、下記事項(1)、(2)について調べたところ、第1表に示す結果が得られた。なお、参考のため比較例1の重合体粒子の形状も併せて記載する。

(1) アルコキシシランの転化率(収率)

(2) 重合体粒子の形状

日本電子製の透過型電子顕微鏡を用いて撮影された写真(倍率5000倍)により決定した。

第1表

| | 転化率(%) | 重合体粒子の形状 |
|------|--------|----------|
| 実施例1 | 98 | 異形化 |
| " 2 | 99 | 球状 |
| " 3 | 98 | 異形化 |
| " 4 | 99 | " |
| 比較例1 | — | 球形 |

第2表

| | 水の接触角 | | 引張り試験 | | | |
|------|-------|-----|----------------------------|------|----------|-----|
| | (度) | | 破断強度 (kg/cm ²) | | 破断伸び (%) | |
| | (イ) | (ロ) | (イ) | (ロ) | (イ) | (ロ) |
| 実施例1 | 80 | 90 | 12.4 | 13.0 | 403 | 580 |
| " 3 | 60 | 89 | 110 | 120 | 480 | 500 |
| 比較例1 | 23 | 20 | 9.4 | 5.0 | 310 | 400 |
| " 2 | 70 | 88 | 9.0 | 9.2 | 320 | 340 |
| " 3 | 60 | 82 | 65.0 | 55.0 | 370 | 430 |

第2表の結果から明らかなように、実施例の重合体フィルムは、ポリシロキサンを含まないフィルムの場合(比較例1)はもとより、共重合体テラックスとポリシロキサンの分散体との混合によって得られる重合体フィルム(比較例2、3)に比較して、水との接触角(撥水性)が高い。蒸溜水に浸漬したフィルムへの水の接触角では特にその効果が顕著である。

また、第2表の結果から明らかなように、実施例の重合体フィルムは、ポリシロキサンを含まな

また、実施例1、3および比較例1～3の水性分散体を基板に塗布し、熱風乾燥機中において50℃で12時間放置し、膜厚2.0mmのフィルムを作成した。このフィルムに関し、下記事項(1)、(2)について調べたところ、第2表に示す結果を得た。なお、測定は条件の異なる2とおりのフィルム(イ)、(ロ)について行った。

(1) 水の接触角

エルマ光学製の接触角測定装置を用い、フィルム上に蒸溜水を滴下して測定した。

(イ) 乾燥フィルム

(ロ) 蒸溜水に浸漬(24時間)後のフィルム

(2) 引張り強度試験

JIS K 8301試験法により破断強度および破断伸びを測定した

(イ) 乾燥フィルム

(ロ) 蒸溜水に浸漬(24時間)後のフィルム

(以下余白)

いフィルムの場合(比較例1)はもとより、共重合体ラテックスとポリシロキサンの分散体との混合によって得られる重合体フィルム(比較例2、3)に比較して、格段に優れた破断強度ならびに破断伸び特性を有している。特に、有機系重合体としてアクリルエステル共重合体を用いた場合には、その差が極めて顕著である(実施例3、比較例3)

また、比較例1～3のフィルムは蒸溜水に浸漬後白濁していたが、実施例1、3のフィルムは透明で外観上変化はみられなかった。

さらに、本発明の複合重合体粒子の粒子構造を明らかにする目的で、当該粒子の断面を透過型電子顕微鏡によって観察した。

サンプルとしては、実施例1において得られた水性分散体(ラテックス)を0.0.で染色し、さらに水分を蒸発させて重合体粒子を粉体状とし、この粉体を樹脂によって包埋固化し、得られたブロックを超ミクロトームにより薄切りしたものをを用いた。第1図および第2図は、かくして得られ

た重合体粒子の断面を表わす電子顕微鏡写真である。

これによれば、平均粒子径が約 $0.18\mu\text{m}$ のステレン-ブタジエン共重合体粒子中に、白くみえるポリシロキサンが島状に存在し、粒子が異形化しているのがわかる。

〔発明の効果〕

本発明の製造方法によれば、水系分散媒中に分散した有機系重合体シードに、アルコキシシランを吸収させた後、重合体中でアルコキシシランの縮合反応を進行させることにより、前記実施例からも明らかなように、ポリシロキサンを同一粒子内に共存、複合化した重合体粒子の水性分散体を高収率で容易に製造することができる。

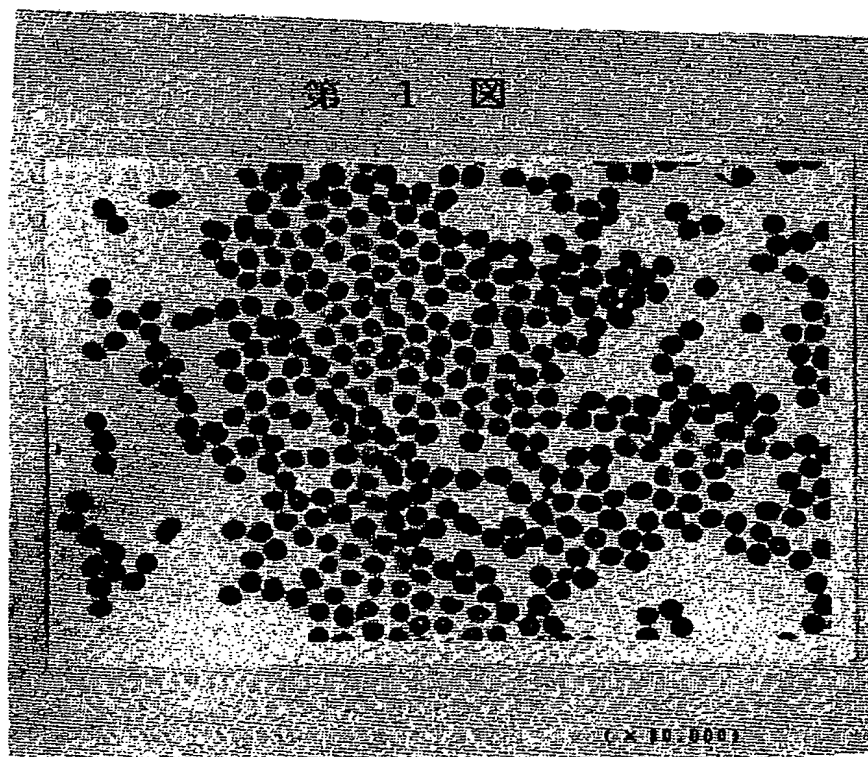
本発明によって得られるポリシロキサン複合重合体は、ポリシロキサンの優れた耐溶剤性、耐熱性、耐候性、密着性を重合体シードを構成する有機系重合体に付加せしめた重合体となり、極めて多種の用途に使用することができる。特に水性分散体の状態で用いられる用途、例えば紙塗被用組

成物、カーペット用バックング剤、アスファルト組成物、フォームラバー、塗料、粘接着剤に、さらにはゴムあるいは樹脂に好適であり、これらの各種材料の強度ならびに耐熱性等の改良、改質に効果的である。

4. 図面の簡単な説明

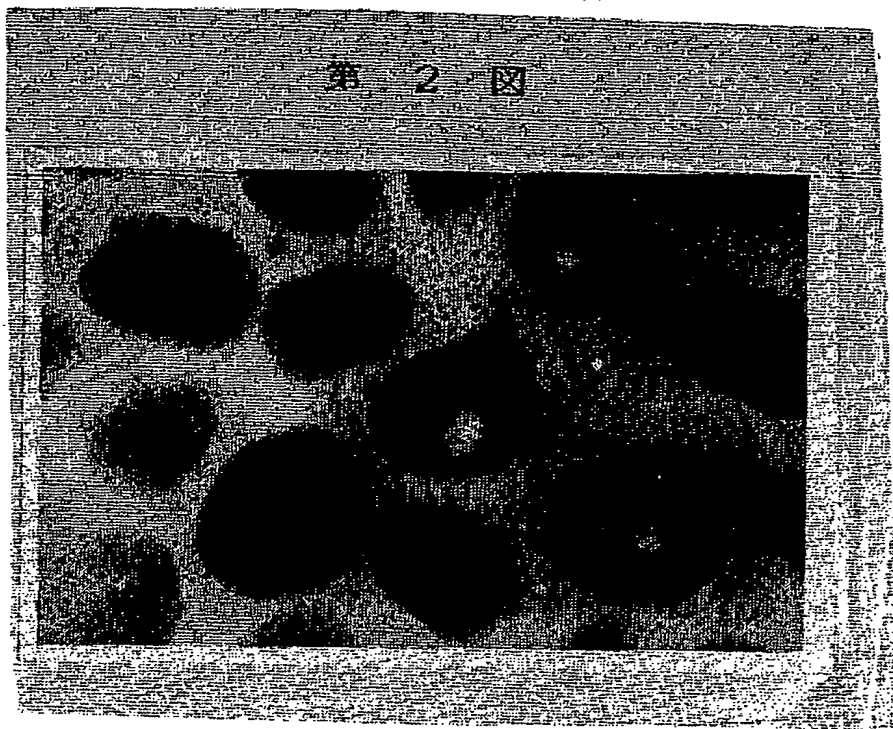
第1図および第2図は、実施例1におけるポリシロキサン複合重合体粒子の断面構造を3万倍および25万倍で示す顕微鏡写真である。

代理人 弁理士 布施 美 千 栄 (他2名)



(7)

特開平3-45628(7)



(× 250.000)

BEST AVAILABLE COPY